

523,420

01 FEB 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
19 février 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/015016 A2(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C09C 3/08(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002444

(22) Date de dépôt international : 1 août 2003 (01.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/09886 2 août 2002 (02.08.2002) FR  
03/07813 27 juin 2003 (27.06.2003) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, 26,  
quai Alphonse Le Gallo, F-92512 BOULOGNE BILLAN-  
COURT Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LEITE,  
Lorraine [FR/FR]; 26, rue Alphonse Penaud, 26, rue  
Alphonse Penaud, F-75020 PARIS (FR). ZANETTO,  
Jean-Emile [FR/FR]; 46, rue Rodier, 46, rue Rodier,  
F-75009 PARIS (FR). PONNOURADJOU, Alexis  
[FR/FR]; 98, avenue Félix Faure, 98, avenue Félix Faure,  
F-75015 PARIS (FR). LAMBERT, André [FR/FR];  
Chemin des Accacias, Vieux Vaugris, Chemin des Ac-  
cacias, Vieux Vaugris, F-38121 REVENTIN VAUGRIS  
(FR).(74) Mandataire : ESSION, Jean-Pierre; Centre de  
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Indus-  
trielle, 85 rue de Frères Perret, Centre de Recherches de  
Lyon, Direction de la Propriété Industrielle (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapportEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: FLAME-RETARDANT COMPOSITION, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) Titre : COMPOSITION IGNIFUGEANTE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION DE CETTE COMPOSITION

(57) Abstract: The present invention relates to a new flame-retardant composition based on a flame-retardant agent coated on a high-porosity mineral oxide. The preparation method and use thereof for fireproofing materials, in particular polymers, are also disclosed.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une nouvelle composition ignifugeante à base d'un agent ignifugeant imprégné sur un oxyde minéral de grande porosité, son procédé de préparation et son utilisation pour ignifuger les matériaux et en particulier les polymères.

WO 2004/015016 A2

## COMPOSITION IGNIFUGEANTE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION DE CETTE COMPOSITION

5

La présente invention concerne une nouvelle composition ignifugeante à base d'un agent ignifugeant imprégné sur un support poreux tel qu'un oxyde minéral de grande porosité, son procédé de préparation et son utilisation pour ignifuger les matériaux et en particulier les polymères.

L'ignifugation des polymères est habituellement réalisée avec des ignifugeants sous forme solide car leur incorporation dans le polymère est facile à mettre en œuvre.

En effet, l'emploi d'un ignifugeant liquide nécessite l'utilisation de pompes. Cette difficulté de mise en œuvre est encore accrue si l'ignifugeant à utiliser se présente sous la forme d'un liquide visqueux. Il faut alors en effet prévoir dans ce cas un système de chauffage du récipient contenant l'ignifugeant, des tuyaux d'alimentation et de sortie et de la pompe utilisée.

En outre, le mélange d'un composé liquide dans un milieu à viscosité élevée, tel que les polymères à l'état fondu est délicat notamment pour l'obtention d'une dispersion homogène du composé liquide.

Ces difficultés de mise en œuvre des composés liquides à propriété ignifugeante ont fortement limité leur utilisation bien que leur performance et capacité d'ignifugation soient prometteuses.

L'addition des additifs ignifugeants dans les polymères est réalisée soit directement par addition de l'ignifugeant généralement solide dans le polymère fondu soit par l'utilisation de mélanges maîtres ou mélanges concentrés. Ces mélanges sont obtenus par mélange préalable d'une quantité importante de l'ignifugeant dans une matrice qui peut être identique au polymère à ignifuger ou

un polymère permettant une meilleure réalisation de la dispersion de l'ignifugeant. Le mélange maître est mis en forme par exemple sous forme de granulés extrudés ou pastilles. Ainsi, l'addition de phosphore rouge, composé employé pour ignifuger les polyamides est réalisée par l'intermédiaire de  
5 mélanges-maîtres commercialisés sous l'appellation commerciale MASTERFLAM par ITALMATCH, ou NOVOMASSE par la société RHONE-POULENC.

10 Cependant, les problèmes de dispersion de l'additif ignifugeant dans le mélange maître sont toujours présents avec les composés liquides.

De plus, il est difficile de réaliser un mélange maître sous forme compactée avec un ignifugeant liquide, car le principe du mélange maître compacté est de coller des poudres fines et poussiéreuses sur de la poudre de polymère (PA6, par  
15 exemple) à l'aide d'une substance fusible dans les conditions de l'opération, qui assure ensuite, en solidifiant au refroidissement l'intégrité et le caractère non poussierant et la bonne coulabilité des pastilles obtenues.

Il est également difficile de réaliser un mélange maître malaxé avec un ignifugeant liquide. De plus, lorsque le polymère choisi comme vecteur et  
20 l'ignifugeant ne sont pas miscibles, leur mélange conduit à une dispersion biphasique qui est très difficile à manipuler pour des raisons de rhéologie ce qui limite la concentration en ignifugeant du mélange maître.

Il a également été proposé de réaliser des éponges de polymère qui sont ensuite imprégnées par l'ignifugeant liquide. Ces éponges de polymère peuvent par  
25 exemple être obtenues en injectant un gaz inerte tel que le fréon dans du polymère fondu, comme les Acurel commercialisés par la société AKZO.

Cependant cette solution est onéreuse. Par ailleurs l'imprégnation reste délicate lorsque l'ignifugeant est un liquide visqueux.

30

Ainsi, le besoin existe de trouver un moyen d'incorporer un ignifugeant liquide, et en particulier un ignifugeant liquide visqueux dans des polymères, qui ne présente pas ces inconvénients.

Par ailleurs, certains ignifugeants, en particulier les ignifugeants à base de phosphore tels que les esters phosphoriques ou phosphoniques peuvent poser des problèmes de stabilité et/ou de réactivité chimique vis-à-vis des polymères dans lesquels ils sont introduits, selon les conditions d'introduction et aux températures de mise en forme des polymères.

C'est le cas notamment de la plupart des esters phosphoriques ou phosphoniques qui, lorsqu'ils sont introduits tels quels dans du polyamide dans les conditions d'extrusion à une température comprise entre 280 et 350°C, ou lors de la transformation subséquente des poudres à mouler obtenues par injection ou tout autre procédé, provoquent une augmentation de l'indice de viscosité du polyamide pouvant aller jusqu'à une solidification.

On peut citer notamment les agents ignifugeants liquides à base de phosphore tels que les acides phosphoniques leurs esters et sels, esters phosphoriques ou les acides phosphiniques leurs esters et sels.

Le besoin existe de trouver un moyen d'incorporer un ignifugeant à base de phosphore et en particulier les esters phosphoriques ou phosphoniques dans du polyamide sans qu'il y ait modification du polyamide dans les conditions d'extrusion ou de transformation des produits obtenus.

Par ailleurs, certains ignifugeants peuvent poser des problèmes de température d'activation trop basse par rapport à la température de dégradation du polymère sous l'effet d'une flamme ou bien être actifs pendant une durée très courte. Par température d'activation, il faut comprendre la température à laquelle la propriété ignifugeante de l'additif se produit soit, par exemple, par décomposition ou par réaction avec la matrice ou un autre composé de la composition.

Le besoin existe de trouver un moyen de moduler la température d'activation et/ou la durée d'action de l'ignifugeant.

L'invention a pour but de remédier notamment aux inconvénients indiqués ci-dessus en proposant une solution pour pouvoir utiliser notamment les ignifugeants liquides et encore plus particulièrement les ignifugeants phosphorés pour l'ignifugation des polymères.

- 5 Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc tout d'abord pour objet une nouvelle composition ignifugeante comprenant un agent ignifugeant imprégné sur un support solide poreux, caractérisée en ce que la surface du support poreux a un caractère hydrophile ou hydrophobe, le composé organophosphoré présentant un caractère hydrophile ou hydrophobe équivalent  
10 à ladite surface du composé poreux.

Selon une caractéristique de l'invention, l'agent ou composé ignifugeant liquide est avantageusement différent de l'acide orthophosphorique ou de l'acide polyphosphorique.

- Par imprégnation, on entend que le composé ignifugeant est lié au moins  
15 temporairement au substrat solide par tout type de liaison tel qu'absorption dans la structure poreuse de la particule si celle-ci existe, mouillage ou adsorption du composé ignifugeant à la surface des particules par au moins une couche du composé ignifugeant, ou fixation ou greffage du composé ignifugeant à la surface des particules par des liaisons chimiques ou physico-chimiques.

- 20 Ainsi, une telle adsorption ou fixation est facilitée par le choix d'un substrat solide présentant des propriétés de surface compatibles avec les propriétés du composé ignifugeant. Par exemple, un substrat à propriété de surface hydrophile est avantageusement associé avec un composé ignifugeant à caractère hydrophile et inversement pour les composés à caractère hydrophobe.

25

Par ailleurs, la particule du substrat solide peut avantageusement comprendre des éléments, des radicaux qui favorisent l'adsorption du composé ignifugeant à la surface de ladite particule.

- 30 La nouvelle composition ignifugeante de l'invention présente l'avantage d'être facilement manipulable et facilement incorporable dans les matériaux qu'il doit rendre résistant au feu, tout en conservant de bonnes performances ignifugeantes.

Par résistance au feu, on entend principalement une propriété d'extinction et de non propagation de la combustion de l'article. Cette propriété est notamment illustrée par des tests normalisés comme, par exemple, pour mesurer cette propriété sur des articles moulés, le test appelé "UL94" ("Underwriters Laboratories"), ou pour les articles textiles, c'est à dire des surfaces tissées, tricotées, tuftées, flockées ou non tissées, des tests tels que celui décrit dans la norme EN533, la norme NF G07-128 de décembre 1978, la norme ADB0031 publiée le 22/02/2001, la norme AIMM 2.0007 B, la norme AIMM 2. 0003 ou les normes NF P92.504/501/503/507 applicables notamment dans le domaine du bâtiment.

De plus, cette nouvelle composition ignifugeante, lorsqu'elle est à base de phosphore et en particulier d'esters phosphoriques, phosphoniques ou phosphiniques, peut être utilisée pour l'ignifugation des polymères et notamment du polyamide, du polyester et plus généralement de polymères nécessitant une température élevée pour la mise en forme et la réalisation d'articles comme par exemple une température supérieure à 200°C. Ainsi, avec la composition de l'invention, les procédés de mise en forme des polymères peuvent être mis en œuvre à de tels niveaux de température sans que l'on observe une interaction importante sur les propriétés du polymère comme par exemple une dégradation ou prise en masse de celui-ci. Ce résultat est très intéressant car lorsqu'un tel agent ignifugeant est introduit directement, par exemple dans du polyamide, dans les procédés d'extrusion ou d'injection, il intervient une augmentation du degré de polymérisation du polymère conduisant à une prise en masse interdisant ainsi toute mise en œuvre d'une telle composition de polyamide. Avec les polyesters, on observe une dégradation du polymère interdisant également l'emploi de ces agents d'ignifugation.

En outre, cette nouvelle composition ignifugeante a une température d'activation et/ou une durée d'action adaptable au polymère dans lequel elle est ajoutée.

Par substrat solide ou support poreux, on entend, préférentiellement un substrat minéral solide à la température de transformation des matières polymériques et plus particulièrement un oxyde minéral.

- 5 L'oxyde minéral peut être choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, le silico-aluminate de sodium, le silicate de calcium, le silicate de magnésium, la zirconie, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium ou l'oxyde de titane. L'oxyde minéral peut être complètement ou partiellement hydroxylé ou carbonaté.
- 10 Parmi ces substrats, ceux qui peuvent être dispersés dans la matière thermoplastique sous forme de particules ou agrégats de faible diamètre, avantageusement pour obtenir des particules dispersés présentant un diamètre ou taille inférieur à 5  $\mu\text{m}$ , et encore plus avantageusement qu'au moins 80% en nombre des particules dispersées présentent un diamètre ou taille inférieur à
- 15 1  $\mu\text{m}$ .

Une telle dispersion peut être obtenue par mélange des particules présentant déjà de telles caractéristiques de taille dans la matière polymérique ou plus avantageusement par utilisation de granulés ou agglomérats de substrats formés

20 par l'agglomération de particules ou agrégats dont au moins 80% en nombre présentent un diamètre ou une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Ces granulés ou agglomérats, après addition dans la matière polymérique et sous l'action des forces de cisaillement appliquées pour réaliser la dispersion, se désagrègent en agrégats ou particules élémentaires, permettant ainsi d'obtenir une très bonne

25 dispersion de l'agent ignifugeant dans le polymère ou la matière polymérique.

Dans ce dernier mode de réalisation, les agglomérats ou granulés présentent, de préférence, une surface spécifique élevée et une porosité entre les agrégats ou

30 particules élémentaires importante pour permettre au composé ignifugeant de s'adsorber au moins à la surface des agrégats ou particules. Les agrégats ou particules peuvent également présenter une porosité permettant l'absorption du composé ou agent ignifugeant.

Dans ce mode de réalisation le diamètre ou taille moyen des granulés ou agglomérats n'est pas critique et est avantageusement choisi pour pouvoir manipuler aisément la composition à propriétés ignifugeantes, notamment lors de son addition dans la matière polymérique. En outre, le diamètre ou taille  
5 moyen de ces granulés est également choisi pour faciliter l'addition et l'adsorption du composé ignifugeant, par exemple, pour éviter un collage entre les différents granulés.

A titre indicatif, des granulés de diamètre moyen D50 supérieur à 60µm,  
10 avantageusement compris entre 80µm et 300µm sont préférés.

Parmi les substrat minéraux cités précédemment certaines silices présentent ces caractéristiques et sont donc particulièrement préférées.

15 Ainsi, certaines silices présentant la propriété de se disperser sous forme de particules ou agrégats de diamètre ou taille compris entre 0,005 µm et 1 µm seront préférées pour la mise en œuvre de la présente invention.

En outre, les substrats minéraux particulièrement convenables pour l'invention  
20 sont ceux dont les granulés ou agglomérats présentent une porosité et une surface spécifique élevées.

Ainsi, les substrats préférés sont ceux dont les granulés présentent un volume poreux total au moins égal à 0,5 ml/g, de préférence au moins égale à 2ml/g. ce volume poreux est mesuré par la méthode de porosimétrie au mercure avec un  
25 porosimètre MICROMERITICS Autopore III 9420, selon le mode opératoire suivant :

L'échantillon est préalablement séché pendant 2 heures en étuve de 200 °C. Les mesures sont en suite effectuées selon la procédure décrite dans le manuel  
30 fourni par le constructeur.

Les diamètres ou tailles de pores sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact téta égal à 140°C et une tension superficielle gamma égale à 485 Dynes/cm.



Avantageusement, les substrats minéraux ou support poreux présentant un volume poreux d'au moins 0,50 ml/g pour les pores dont le diamètre ou la taille est égal ou inférieur à 1  $\mu\text{m}$  sont préférés .

5

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le substrat minéral est une silice, avantageusement une silice amorphe. Les silices sont obtenues par différents procédés dont deux principaux conduisant à des silices appelées silice précipitée et silice de combustion. La silice peut également être préparée sous

10 forme de gel.

Les silices présentant une surface spécifique mesurée selon la méthode CTAB, supérieure à 50  $\text{m}^2/\text{g}$  sont préférées.

15 Les silices précipitées sont préférées car elles peuvent se présenter sous forme de particules agglomérées formant des granulés de taille d'au moins 50 $\mu\text{m}$  ou supérieur à 150 $\mu\text{m}$ .

Elles peuvent se présenter sous forme de billes ou granulés sensiblement

20 sphériques, obtenues par exemple par atomisation, comme décrit dans le brevet européen n ° 0018866. Cette silice est commercialisée sous une appellation générique de MICROPERLE. De telles silices qui présentent des propriétés remarquables de coulabilité, de dispersabilité et une capacité d'imprégnation élevée sont notamment décrites dans les brevets européens 966207, 984773,

25 520862 et les demandes internationales WO95/09187 et WO95/09128.

D'autres types de silices peuvent convenir à l'invention, comme celles décrites dans la demande de brevet français n°01 16881 qui sont des silices pyrogénées ou des silices partiellement deshydroxylées par calcination ou traitement de

30 surface.

Ces exemples de silices utilisées comme substrat minéral solide ne sont décrits qu'à titre indicatif et comme modes de réalisation préférés. On peut également

utiliser d'autres silices obtenues par d'autres procédés présentant des propriétés de porosité et de dispersabilité convenables pour réaliser l'invention.

5 Selon l'invention, l'additif ignifugeant comprend un composé ignifugeant adsorbé sur les particules de substrat minéral. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, cette adsorption est obtenue par imprégnation des granulés ou agglomérats. Cette imprégnation est réalisée par tout moyen classique et, par exemple, par mélange du substrat avec le composé ignifugeant à l'état liquide ou sous forme dispersée ou solubilisée dans un solvant. Dans ce dernier cas, le  
10 solvant sera éliminé, après imprégnation du substrat, par évaporation.

Par un composé ou agent ignifugeant, il faut comprendre un ou plusieurs composés ignifugeants, ou un mélange de composés formant un système présentant des propriétés ignifugeantes.

15

L'oxyde minéral est, préférentiellement, de la silice précipitée, il peut s'agir par exemple d'une silice commercialisée sous les dénominations commerciales Tixosil 38A, Tixosil 38D ou Tixosil 365 de la société RHODIA.

20 La silice précipitée peut être une silice hautement dispersible, comme les silices décrites dans les documents EP 520862, WO 95/09127 ou WO 95/09128, ce qui facilite sa dispersion dans le polymère et a un effet positif sur les propriétés mécaniques du matériau obtenu. Il peut s'agir par exemple d'une silice commercialisée sous les appellations commerciales Z1165 MP ou Z1115 MP de  
25 la société Rhodia.

En particulier la silice précipitée peut se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques, notamment de taille moyenne d'au moins 80 microns, par exemple d'au moins 150 microns, obtenues au moyen d'un atomiseur à  
30 buses, comme décrit par exemple dans le document EP 0018866. Il peut s'agir par exemple de silice appelée Microperle. Cette forme permet d'optimiser la capacité d'imprégnation et la coulabilité de la poudre comme cela est décrit par

exemple dans les documents EP 966207 ou EP 984772. Il peut s'agir par exemple d'une silice TIXOSIL 38X ou TIXOSIL 68 de la société RHODIA.

5 Ceci permet d'utiliser un doseur gravimétrique à poudre pour l'introduction de la poudre ignifugeante ainsi obtenue car cette poudre coule bien et ne poussière pas.

10 La silice amorphe peut être une silice à faible reprise en eau. La "reprise en eau", qui correspond à la quantité d'eau intégrée à l'échantillon rapportée à la masse de l'échantillon à l'état sec, après 24 heures à 20°C et 70% d'humidité relative. Par faible reprise en eau, on entend une reprise en eau inférieure à 6% et de préférence inférieure à 3%. Il peut s'agir de silices précipitées décrites dans la demande de brevet FR 01 16881 déposée le 26 décembre 2001 par la société Rhodia, de silices pyrogénées ou de silices partiellement déshydroxylées  
15 par calcination ou par traitement de surface.

L'agent ignifugeant de l'invention est avantageusement un agent liquide à température ambiante (environ 25°C). Cet agent liquide peut être choisi parmi tous les agents ignifugeants liquides connus par l'homme de l'art, à l'exception  
20 de l'acide orthophosphorique ou de l'acide polyphosphorique.

On peut citer notamment les agents ignifugeants liquides à base de phosphore tels que les acides phosphoniques leurs esters et sels, esters phosphoriques ou les acides phosphiniques leurs esters et sels.

25

En particulier on peut utiliser des agents ignifugeants liquides qui sont visqueux, qui collent et /ou sont difficiles à manipuler ou nettoyer.

30 Par liquide visqueux on entend tout liquide qui a une viscosité supérieure à 100 centipoises à une température de 25°C, de préférence plus de 1000 centipoises à une température de 25°C, et de manière encore plus préférentielle plus de 10000 centipoises à une température de 25°C, cette viscosité étant mesurée par un appareil de type Brookfield avec un mobile et une vitesse de rotation adaptée

à la viscosité mesurée. On utilise par exemple mobile cylindrique et une vitesse de rotation de 50 tr/mn dans le cas où la viscosité est voisine de 100 centipoises.

Comme composés ignifugeants convenables pour l'invention, on peut citer, à titre d'exemple, l'acide méthyl-bis (5-éthyl-2-méthyl-2-oxydo-1, 2, 3 - dioxaphosphorinan-5-yl) méthyle phosphonique seul ou en mélange avec l'acide méthyl (5-éthyl-2-méthyl-2-oxydo-1, 3, 2 -dioxaphosphorinan-5-yl) méthyle phosphonique, le résorcinol bis (diphényl phosphate), le bisphénol A bis (diphényl phosphate), les esters de polyphosphate, l'acide diéthyl phosphinique, l'acide éthylméthyl phosphinique, l'acide méthyl-n-propyl phosphinique leurs mélanges, esters et sels..

On peut citer à titre d'illustration des liquides visqueux commercialisés sous les appellations commerciales Antiblaze 1045 ( mélange d'acide methyl-bis((5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan) phosphonique et d'acide methyl-(5-ethyl-2-methyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphospho) phosphonique) commercialisé par la société Rhodia dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 500 000 centipoises à 25°C et de 1000 centipoises à 110°C) ; Fyrolflex RDP (resorcinol bis(diphenyl phosphate)) commercialisé par la société Akzo , dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 600 centipoises à 25°C, et le Fyrolflex BDP(Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)) commercialisé par la société Akzo , dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 12450 centipoises à 25°C.

A titre d'illustration, on peut également citer les composés ou compositions commercialisés par la société Rhodia sous la dénomination commerciale ANTI BLAZE CU ou ANTIBLAZE CT, dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 500 000 centipoises à 25°C et de 1000 centipoises à 110°C et qui contiennent des produits contenus dans l'ANTIBLAZE 1045 en proportions différentes, les dérivés des esters diphénylphosphates commercialisés par la société AKZO sous la dénomination FYROLFLEX dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 12450 centipoises à 25°C ou la société GREAT LAKES CHEMICAL Corp sous la dénomination RHEOPHOS DP. Enfin,

la société DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY commercialise des esters polyphosphates sous les appellations CR 741, CR 733 et CR741S.

Comme indiqué précédemment, ces composés peuvent être imprégnés  
5 directement sur le substrat tel qu'une silice par exemple, ou mis en solution dans un solvant tel que, par exemple, l'eau, les solvants organiques tels que les cétones, alcools, éthers, hydrocarbures, solvants halogénés, par exemple.

De préférence on utilise un agent ignifugeant liquide. Toutefois, il peut être  
10 préféré, par exemple pour éviter d'imprégner à chaud, de mettre en solution l'agent ignifugeant dans un solvant. Le substrat solide est alors imprégné par la solution obtenue. Dans ce cas, il est possible d'éliminer le solvant par séchage.

De préférence, l'imprégnation est réalisée à sec, c'est-à-dire que le composé  
15 ignifugeant est ajouté progressivement sur le substrat solide pour permettre une imprégnation ou adsorption totale. Pour cela, il est nécessaire que le composé ignifugeant ou la solution du composé ignifugeant présente une fluidité suffisante. Ainsi, pour obtenir ce niveau de fluidité, cette imprégnation ou adsorption peut être réalisée à des température plus élevées que la température  
20 ambiante, et comprise dans un domaine entre 20°C et 200°C de préférence inférieure à 100 °C.

Le substrat solide peut également être préchauffé dans la même gamme de température pour faciliter l'imprégnation notamment dans le cas de produit  
25 nécessitant une fluidification par chauffage.

Le support poreux ou substrat solide peut également être séché avant imprégnation soit par séchage soit par calcination pour éliminer l'eau présente. Ceci permet d'adapter le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface du support poreux en fonction de l'agent d'ignifugation produit à imprégner.

30

Le séchage peut être effectué par toutes les techniques classiques connues de l'homme de l'art.

L'imprégnation peut se faire en une seule étape ou en plusieurs étapes successives.

La quantité d'agent ignifugeant imprégné ou adsorbé peut varier dans de  
5 grandes proportions. Toutefois, elle est limitée et au plus égal à la quantité  
nécessaire pour remplir le volume poreux total du substrat minéral dans le cas  
d'imprégnation de granulés ou agglomérats présentant une porosité. En effet,  
l'additif ignifugeant qui doit être ajouté à la matière polymérique doit être, de  
préférence, une poudre ou un solide sous forme de granulés présentant une  
10 bonne fluidité pour permettre cette addition. Dans le cas d'imprégnation de  
particules ou agrégats, la quantité de composé ignifugeant ajouté est déterminé  
pour obtenir un produit solide imprégné pouvant être manipulé et ajouté à la  
matière polymérique. De préférence, la concentration pondérale en composé  
ignifugeant dans la composition ignifugeante est comprise entre 20.% et 70 %  
15 par rapport au poids de composition ignifugeante, avantageusement entre 20.%  
et 50 %.

Si l'agent ignifugeant est trop visqueux à l'ambiante pour être imprégné, il peut  
être préalablement chauffé et l'imprégnation peut être ainsi réalisée à chaud.

20

La gamme de température utilisée pour l'imprégnation à chaud est comprise  
entre 30 et 300°C. De préférence, la température utilisée pour l'imprégnation à  
chaud est comprise entre 50 et 100°C.

25 L'oxyde minéral peut également être préchauffé dans la même gamme de  
température pour faciliter l'imprégnation.

De préférence on utilise un agent ignifugeant liquide concentré. Toutefois, il peut  
être préféré, par exemple pour éviter d'imprégner à chaud, de diluer l'agent  
30 ignifugeant dans un solvant. L'oxyde minéral est alors imprégné par la solution  
obtenue. Dans ce cas, il est possible d'éliminer le solvant de l'oxyde minéral  
imprégné par séchage.

L'imprégnation peut se faire en une seule étape ou en plusieurs étapes d'imprégnations successives.

5 L'additif ignifugeant peut se présenter sous la forme d'une poudre, qu'il est possible de mettre en forme suivant les procédés de mise en forme couramment utilisés dans l'industrie.

10 La présente invention a aussi pour objet l'utilisation de la composition ignifugeante décrite ci-dessus pour l'ignifugation de différents matériaux notamment des polymères tels que les polymères thermoplastiques, les polymères thermodurcissables, les élastomères.

15 Lorsque le polymère ou le copolymère est thermoplastique, il peut s'agir d'un polymère choisi parmi les polyamides, les polycarbonates, les polyesters, les polymères styréniques, les polymères acryliques, les polyoléfines, les polychlorures de vinyles et leurs dérivés, les polyphényles éthers, les polyuréthanes ou leurs mélanges.

20 Lorsque le polymère est un polyamide thermoplastique ou thermodurcissable, il est choisi dans le groupe comprenant les polyamides obtenus par polycondensation d'un diacide carboxylique linéaire avec une diamine linéaire ou cyclique comme le PA 6.6., PA.6.10, PA 6.12, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6 ou entre un diacide carboxylique aromatique et une diamine linéaire ou aromatique comme les polytéréphtalamides, polyisophtalamides, polyaramides, les  
25 polyamides obtenus par polycondensation d'un aminoacide sur lui-même, l'acide-amino pouvant être généré par l'ouverture hydrolytique d'un cycle lactame tels que, par exemple PA 6, PA 7, PA 11, PA 12. On peut également utiliser des copolyamides dérivés notamment des polyamides ci-dessus, ou les mélanges de ces polyamides ou copolyamides.

30 On peut également utiliser les polyamides branchés, les polyamides étoilés.

Les polyamides préférés sont le polyhexaméthylène adipamide, le polycaprolactame, ou les copolymères et mélanges entre le polyhexaméthylène adipamide et le polycaprolactame.

Lorsque le polymère est un polyester, il peut s'agir par exemple du polybutylène téréphtalate, du polypropylène téréphtalate ou du polyéthylène téréphtalate ou de leurs mélanges.

5 Lorsque le polymère est un polymère styrénique, il peut s'agir par exemple de polystyrène, de styrène-butadiène (SB), de polystyrène acrylonitrile (SAN), d'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), ou leurs copolymères ou leurs mélanges.

10 Lorsque le polymère ou le copolymère est une polyoléfine, il peut être choisi par exemple parmi le polypropylène, le polyéthylène, le copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA) ou leurs mélanges.

15 Lorsque le polymère est thermodurcissable, il peut s'agir d'un polymère choisi parmi le polyuréthane, les résines époxydes (comme l'araldite), les résines polyester, les résines phénoliques (comme la bakélite), ou les aminoplastes (comme le formica).

20 Lorsque la composition ignifugeante de l'invention est ajoutée dans des polymères thermoplastiques (y compris les élastomères thermoplastiques), elle est incorporée par mélange, de préférence dans une extrudeuse monovis ou double vis. Le mélange est extrudé sous forme d'articles tels que profilés ou plus avantageusement sous forme de joncs qui seront coupés en granulés. Les granulés sont utilisés dans les procédés de réalisation d'articles comme matière première et seront fondus pour alimenter la composition ignifugée dans les procédés de mise en forme tels procédés de moulage par injection, extrusion, 25 extrusion soufflage ou analogue.

Le mélange peut comprendre également un ou plusieurs additifs habituellement utilisés dans ce domaine.

30 La quantité totale de composition ignifugeante selon l'invention utilisée varie entre 1 à 50% par rapport au poids total du mélange obtenu. De préférence la quantité totale de composition ignifugeante est comprise entre 10 à 40% par rapport au poids total du mélange obtenu. De manière encore plus préférentielle



la quantité totale de composition ignifugeante est comprise entre 15 à 30% par rapport au poids total du mélange obtenu.

5 Lorsque l'oxyde minéral imprégné d'agent ignifugeant liquide est incorporé dans des polymères thermodurcissables, l'oxyde minéral imprégné d'agent ignifugeant liquide et les autres additifs sont incorporés à l'un des monomères ou oligomères avant la réaction de polymérisation ou de réticulation. Les quantités d'oxyde minéral imprégné d'agent ignifugeant liquide utilisées sont comprises dans les mêmes proportions que celles décrites pour les polymères thermoplastiques.

10

Il est possible d'ajouter en outre tous les additifs généralement utilisés pour la fabrication de compositions utilisées par exemple pour la fabrication d'articles moulés notamment dans le domaine électrique.

15 A titre d'exemple, on peut citer les charges de renfort ou de remplissage, les additifs de stabilisation thermique ou de lumière, des additifs d'amélioration de résistance aux chocs, des pigments, colorants. Cette liste n'a aucun caractère limitatif.

20 D'autres aspects et avantages des produits objets de l'invention apparaîtront à la lumière des exemples qui sont présentés ci-dessous à titre illustratif et nullement limitatif.

25 A- Exemples de préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par un agent ignifugeant liquide concentré selon l'invention

Exemple 1 : préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par de l'ANTIBLAZE 1045

30 La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée TIXOSIL 38A de la société RHODIA ayant un volume poreux total de 4,2 ml/g et un volume utile de 2,2ml/g.

La quantité d'ANTIBLAZE concentré utilisée pour l'imprégnation correspond à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur la silice c'est à dire le volume pour lequel on obtient la saturation de la silice.

L'imprégnation se fait à sec. On ajoute l'ANTIBLAZE 1045 préalablement  
5 chauffé à 80°C afin de le rendre plus fluide avec une burette par doses de 25 ml au goutte à goutte.

On pèse 25 grammes de silice. Le volume maximum atteint imprégné est de 50ml d'ANTIBLAZE 1045 soit 63 g.

Le produit final est donc composé de 71,6% en poids d'ANTIBLAZE 1045 et de  
10 28, 4% de silice.

Il se présente sous la forme d'une poudre dont le Diamètre (D50) de la répartition granulométrique est de 250µm. (D50, dans le domaine de la granulométrie des poudres est le diamètre ou taille de particules pour lequel  
15 50% en poids des particules ont un diamètre inférieur et 50% en poids ont un diamètre supérieur).

La teneur en phosphore de cette poudre est de 15%.

## 20 Exemple 2 : préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par de l'ANTIBLAZE 1045

La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée TIXOSIL 38X de la société RHODIA ayant un volume poreux total de 3,6ml/g et un volume poreux  
25 utile de 2,0 ml/g. C'est une Silice appelée Microperle qui possède une excellente coulabilité et qui ne poussière pas.

3,5 kg de silice sont pesés et introduits dans un mélangeur à double enveloppe de type LÖDIGE de 20 litres. La silice est chauffée à 95°C (température de consigne du bain thermostatique égale à 135°C).

30 L'ANTIBLAZE 1045 a été au préalable placée dans une étuve à 80°C, une nuit. Il est ensuite pompé dans une nourrice à double enveloppe thermostatée à 99°C et introduit dans le LÖDIGE sans pulvérisation (débits d'introduction : 45 min à 4,1 l/h et 1H30min à 1,9 l/h).

La vitesse de rotation du soc dans le lödige est de 70 rpm.

La quantité totale d'ANTIBLAZE 1045 introduit dans la silice est de 6,696 kg (soit 5314 ml).

Le produit final est ensuite tamisé sur un tamis de 1,25 mm.

5

Le produit final est donc composé de 65,6% en poids d'ANTIBLAZE 1045 et de 34,4 % de silice.

10

Il se présente sous la forme d'une poudre possédant une excellente coulabilité similaire à la Silice MICROPERLE TIXOXIL 38X initiale sans aucun poussièrement du produit dont le Diamètre (D50) de la répartition granulométrique est de 250µm..

La teneur en phosphore de cette poudre est de 13,6 %.

15

Exemple comparatif 3: préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par du FYROLFLEX BDP

20

La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée TIXOSIL 38A de la société RHODIA ayant un volume poreux de 4,2ml/g et un volume poreux utile de 2,2 ml/g.

La quantité de FYROLFLEX BDP concentré utilisée pour l'imprégnation correspond à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur la silice c'est à dire le volume pour lequel on obtient la saturation de la silice.

25

L'imprégnation se fait à sec. On ajoute le FYROLFLEX BDP à température ambiante avec une burette par doses de 25 ml au goutte à goutte.

On pèse 25 grammes de silice. Le volume maximum atteint imprégné est de 50ml de FYROLFLEX RDP soit 65 g.

30

Le produit final est donc composé de 72,2% en poids de FYROLFLEX BDP et de 27, 8% de silice.

Il se présente sous la forme d'une poudre dont le Diamètre (D50) de la répartition granulométrique est de 60µm. La poudre ainsi obtenue présente une taille de particule beaucoup plus faible que la silice TIXOSIL 38A de départ .

L'imprégnation du FYROFLEX BDP conduit donc à une poudre qui présente des propriétés de coulabilité et de poussierage dégradées par rapport à la silice non imprégnée.

La teneur en phosphore de cette poudre est de 7.6%.

5

Exemple 4 : préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par de l'ANTIBLAZE CU

10 La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée TIXOSIL 38X de la société RHODIA ayant un volume poreux total de 3,6ml/g et un volume poreux utile de 2,0 ml/g. C'est une Silice appelée Microperle qui possède une excellente coulabilité et qui ne poussière pas.

3,5 kg de silice sont pesés et introduits dans un mélangeur à double enveloppe de type LÖDIGE de 20 litres. La silice est chauffée à 95°C (température de  
15 consigne du bain thermostatique égale à 135°C).

L'ANTIBLAZE CU a été au préalable placée dans une étuve à 80°C, une nuit. Il est ensuite pompé dans une nourrice à double enveloppe thermostatée à 99°C et introduit dans le lödige sans pulvérisation (débits d'introduction : 45 min à 4,1 l/h et 1h30min à 1,9 l/h).

20 La vitesse de rotation du soc dans le lödige est de 70 rpm.

La quantité totale d'ANTIBLAZE CU introduit dans la silice est de 6,696 kg (soit 5314 ml).

Le produit final est ensuite tamisé sur un tamis de 1,25 mm.

25 Le produit final est donc composé de 65,6% en poids d'ANTIBLAZE CU et de 34,4 % de silice.

Il se présente sous la forme d'une poudre possédant une excellente coulabilité similaire à la Silice MICROPERLE TIXOXIL 38X initiale sans aucun poussierage  
30 du produit dont le Diamètre (D50) de la répartition granulométrique est de 250µm.

La teneur en phosphore de cette poudre est 13,5 %

## B- Préparation de compositions polymériques ignifugées

### B-1 Polyamide

5

Les produits ignifugeants obtenus dans l'exemple 1 et dans l'exemple 2, sont incorporés dans une matrice polymère de polyamide 6 et de polyamide 66 en milieu fondu à l'aide d'une extrudeuse mono ou bavis. Le mélange est extrudé généralement sous forme de jonc qui sont coupés pour obtenir des granulés.

10

Ces granulés sont utilisés comme matière première pour alimenter les procédés de fabrication d'articles moulés ignifugés par injection, moulage, extrusion soufflage ou par tout autre procédé de mise en forme d'articles.

Les propriétés de ces compositions sont mesurées à partir d'éprouvettes obtenues par injection d'une composition de polyamide additivée avec la poudre

15

de l'exemple 2 selon le mode opératoire décrit ci-dessous :

#### B-1-1 préparation d'éprouvettes en polyamide 6 ignifugé (PA6)

##### -Préparation de granulés

20

On extrude une composition de polyamide 6 comprenant 20% de fibres de verre dans une extrudeuse bavis LEISTRITZ avec un débit compris entre 6 et 7 kg / heure, en imposant un profil de température de 250°C en moyenne, et une pression en zone de dégazage d'environ 400 mbar. La pression matière mesurée à la filière est voisine de 8 bar.

25

On additionne le produit obtenu à l'issue de la préparation décrite dans l'exemple 2 à l'aide d'un doseur à poudre gravimétrique à un débit déterminé de façon à obtenir un taux de produit dans le polymère de 20% en poids par rapport à la composition finale. Les joncs obtenus sont coupés en granulés.

30

La bonne coulabilité de la poudre permet d'utiliser des systèmes de doseurs standards sans aucune difficulté et surtout sans poussière.

### -Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes sont obtenues par injection dans des conditions standard, des  
5 granulés obtenus ci-dessus, sur une presse Billon de 85 tonnes, avec un temps  
de cycle de 40 secondes, une température de moule de 80°C et un profil de  
température imposé au fourreau de 250°C. Les éprouvettes obtenues de forme  
normalisée pour la mise en œuvre du test UL-94 de détermination des  
propriétés d'ignifugation. Des éprouvettes d'épaisseur 1.6 et 0.8 mm ont été  
10 réalisées.

### B-1-2 préparation d'éprouvettes en polyamide 66 additivé (PA66)

#### -fabrication de granulés

15 On extrude une composition polyamide 66 comprenant 20% en fibres de verre  
dans une extrudeuse bi vis LEISTRITZ avec un débit compris entre 6 et 7 kg /  
heure, en imposant un profil de température dans la vis de 280°C en moyenne,  
et une pression en zone de dégazage d'environ 400 mbar. La pression matière  
mesurée à la filière est voisine de 8 bar.

20 On ajoute dans un premier essai le produit de l'exemple 2 et dans un second  
essai le produit de l'exemple 4, à l'aide d'un doseur à poudre gravimétrique à un  
débit déterminé de façon à obtenir un taux de produit dans le polymère de 20%  
massique par rapport à la composition finale.

La bonne coulabilité de la poudre permet d'utiliser des systèmes de doseurs  
25 standards sans aucune difficulté et surtout sans poussilage.

Le jonc obtenu est coupé en granulés de manière habituelle.

#### -Fabrication d'éprouvettes

On injecte dans des conditions standard, les granulés obtenus ci-dessus sur une  
30 presse Billon de 85 tonnes, avec un temps de cycle de 40 secondes, une  
température de moule de 80°C et un profil de température imposé au fourreau  
de 280°C afin d'obtenir des éprouvettes d'épaisseur 1.6 et 0.8 mm et de forme  
standardisée pour la réalisation du test UL-94.

### B-1-3 préparation d'éprouvettes en polyamide 66 additivé (PA66)

#### -fabrication de granulés

On extrude une composition polyamide 66 comprenant 20% en fibres de verre dans une extrudeuse bi vis LEISTRITZ avec un débit compris entre 6 et 7 kg / heure, en imposant un profil de température dans la vis de 280°C en moyenne, et une pression en zone de dégazage d'environ 400 mbar. La pression matière mesurée à la filière est voisine de 8 bar.

On ajoute le produit de l'exemple 3 à l'aide d'un doseur à poudre gravimétrique à un débit déterminé de façon à obtenir un taux de produit dans le polymère de 20% massique par rapport à la composition finale.

La bonne coulabilité de la poudre permet d'utiliser des systèmes de doseurs standards sans aucune difficulté et surtout sans poussierage.

Le jonc obtenu est coupé en granulés de manière habituelle.

#### -Fabrication d'éprouvettes

On injecte dans des conditions standard, les granulés obtenus ci-dessus sur une presse Billon de 85 tonnes, avec un temps de cycle de 40 secondes, une température de moule de 80°C et un profil de température imposé au fourreau de 280°C afin d'obtenir des éprouvettes d'épaisseur 1.6 et 0.8 mm. Cette injection n'a pu être correctement entreprise car la vis d'injection s'est bloquée. Ce blocage peut s'expliquer par un problème de plastification du Polyamide pouvant résulter d'une faible affinité entre le FYROLFLEX BDP à caractère hydrophobe et la silice présentant une surface à caractère hydrophile.

### 2) Détermination du comportement au feu des éprouvettes de polyamide

Le comportement au feu des échantillons obtenus ci-dessus est déterminé selon le test UL-94 édité par les « Underwriters Laboratories » décrit dans la norme ISO 1210 :1992 (F). Ce test est réalisé avec des éprouvettes d'épaisseur 1.6 et 0.8 mm.

Les résultats obtenus pour les éprouvettes obtenues ci-dessus sont rassemblés dans le tableau I ci-dessous. Avant réalisation du test UL-94, les éprouvettes

sont conditionnées par maintien pendant 48 heures à 23°C dans une atmosphère présentant un degré d'humidité relative de 50%.

Tableau I

conditionnements	Classement	
Epaisseur éprouvette (mm)	1.6	0.8
PA66 20% FV	V2	NC
PA66 20% FV + 20% produit Exemple 2	V0	V1
PA66 20% FV + 20% produit Exemple 4	V0	V0
PA6 20% FV	NC	NC
PA6 20% FV + 20% produit Exemple 2	V2	V2

5

FV signifie fibre de verre

Ces essais montrent que le produit obtenu à l'issue de la préparation décrite dans l'exemple 2 confère au polyamide des propriétés ignifugeantes satisfaisantes. On obtient en effet un classement V0 pour une épaisseur de 1.6 mm pour le polyamide 66, et des performances ignifugeantes sensiblement améliorées pour le polyamide 6 si on le compare au même polyamide 6 testé sans cet additif.

Les compositions ignifugées avec la poudre de l'exemple 3 n'ont pu être testées car il a été impossible de réaliser des éprouvettes correctes.

## B-2 Polypropylène

20

### 1) préparation d' éprouvettes en polypropylène (PP)

Deux formules sont préparées :

Formule 1 :

Le polypropylène seul est malaxé pendant 3 minutes à 200 tr/min à 155°C.

25

On introduit ensuite dans le malaxeur 18% en poids de la poudre correspondant à l'Exemple 1 par rapport au poids total du mélange, 6% en poids de pentaérythritol par rapport au poids total du mélange et 6% en poids de



mélamine par rapport au poids total du mélange et on poursuit le malaxage pendant 3 minutes.

5 Formule 2 :

Le polypropylène seul est malaxé pendant 3 minutes à 200 tr/min à 155°C. On introduit ensuite dans le malaxeur 20% en poids de la poudre correspondant à l'Exemple 1 par rapport au poids total du mélange et on poursuit le malaxage pendant 3 minutes.

10

On procède ensuite à un moulage de ces formules par thermocompression à une température de 190°C à 1 bar pendant 4 minutes, puis à 100 bars pendant 1 minute et à 200 bars pendant 1 minute, on refroidit ensuite pendant 4 minutes en maintenant cette pression de 200 bars.

15 On obtient ainsi par thermocompression, avec les moules ad hoc, des barreaux pour les tests de comportement au feu de type UL-94 (épaisseur 3.2 mm).

2) Détermination du comportement au feu des éprouvettes

20

Le comportement au feu des échantillons obtenus avec les deux formules est déterminé en suivant le test UL-94 selon la procédure des « Underwriters Laboratories » décrite dans la norme ISO 1210 :1992 (F).

Les résultats obtenus avec les barreaux aux Formules 1 et 2, sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous.

25

Tableau II

Epaisseurs d'échantillons UL (mm)	3.2
PP seul	NC
Formule 1	V2
Formule 2	V2

Ces essais montrent que le produit correspondant à l'Exemple 1 confère au Polypropylène des propriétés de combustion satisfaisantes en particulier lorsque ce produit est introduit seul dans le Polypropylène (Formule 2), puisqu'un classement V2 est obtenu (NC pour le Polypropylène seul) pour un taux d'additif de 20%.

L'ajout de Pentaerythritol et de Melamine en plus du produit correspondant à l'exemple 1 dans le Polypropylène (Formule 1) donne un classement qui reste correct (V2 contre NC pour le Polypropylène seul) mais à un taux total d'additifs supérieur.

On constate donc l'intérêt du produit correspondant à l'exemple 1 comme ignifugeant qui améliore significativement les performances en retard au feu du Polypropylène.

## Revendications

- 5 1. Composition à propriété ignifugeante comprenant un agent ignifugeant imprégné sur un support solide poreux, caractérisée en ce que la surface du support poreux a un caractère hydrophile ou hydrophobe, le composé organophosphoré présentant un caractère hydrophile ou hydrophobe équivalent à ladite surface du composé poreux.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le support poreux est oxyde minéral présentant un volume poreux total d'au moins 0,5 ml/g.
- 15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'oxyde minéral est un oxyde minéral présentant un volume poreux total d'au moins 2 ml/g.
- 20 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oxyde minéral est choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, le silico-aluminate de sodium, le silicate de calcium, le silicate de magnésium, la zircone, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium ou l'oxyde de titane.
- 25 5. Composition selon l'une des revendications précédentes 1, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de poudre constituée par des granules ou agglomérats poreux présentant un diamètre moyen (D50) supérieur ou égal à 60  $\mu\text{m}$ .
- 30 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que les granules ou agglomérats sont constitués d'agglomération de particules ou agrégats dont au moins 80% en nombre présentent une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

- 5
7. Composition selon la revendication 5 ou 6, caractérisée en ce que les granulés ou agglomérats présentent une porosité d'au moins 0,5ml/100g.
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'oxyde minéral est une silice.
- 10
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'oxyde minéral est une silice amorphe.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que la silice amorphe est une silice synthétique.
- 15
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la silice synthétique est une silice précipitée.
- 20
12. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la silice précipitée est constituée d'agglomérats en forme de billes sensiblement sphériques, notamment de diamètre moyen (D50) d'au moins 80  $\mu\text{m}$ .
- 25
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le diamètre moyen (D50) est d'au moins 150 microns.
- 30
14. Composition selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisée en ce que la silice est une silice hautement dispersible.
15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent ignifugeant est un composé organophosphoré liquide à température ambiante.

16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent ignifugeant est choisi dans le groupe comprenant les acides phosphoniques leurs sels et esters, les esters phosphoriques, les acides phosphiniques leurs sels et esters.

5

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'agent ignifugeant est choisi dans le groupe comprenant l'acide méthyl-bis (5-éthyl-2-méthyl-2-oxydo-1, 2, 3 -dioxaphosphorinan-5-yl) méthyle phosphonique seul ou en mélange avec l'acide méthyl (5-éthyl-2-méthyl-2-oxydo-1, 3, 2 -dioxaphosphorinan-5-yl) méthyle phosphonique, le résorcinol bis (diphényl phosphate), le bisphénol A bis (diphényl phosphate), les esters de polyphosphate, l'acide diéthyl phosphinique, l'acide éthylméthyl phosphinique, l'acide méthyl-n-propyl phosphinique leurs mélanges, esters et sels

10

15

18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration pondérale en agent ignifugeant est comprise entre 20 et 70% par rapport au poids de composition.

20

19. Procédé de fabrication d'une composition à propriétés ignifugeantes selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il consiste à imprégner l'agent ignifugeant sur le support poreux par une imprégnation à sec.

25

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'agent ignifugeant est un liquide visqueux.

30

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisée en ce que la viscosité de l'agent ignifugeant est supérieure ou égale à 100 centipoises à 25°C.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisée en ce que la viscosité de l'agent ignifugeant est supérieure ou égale à 1000 centipoises à 25°C.
- 5 23. Procédé selon la revendication 22, caractérisée en ce que la viscosité de l'agent ignifugeant est supérieure ou égale à 10000 centipoises à 25°C.
- 10 24. Procédé selon l'une des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que le support poreux et l'agent ignifugeant ont un caractère hydrophile.
25. Procédé selon l'une des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que le support poreux et l'agent ignifugeant ont un caractère hydrophobe.
- 15 26. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 18 pour l'ignifugation de polymères.
- 20 27. Utilisation selon la revendication 26, caractérisé en ce que les polymères sont choisis parmi les polymères thermodurcissables, les polymères thermoplastiques, les élastomères.
- 25 28. Utilisation selon la revendication 27, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est choisi dans le groupe comprenant les polyoléfines, les polyamides, les polyesters.
- 30 29. Utilisation selon la revendication 28, caractérisée en ce que la polyoléfine est du polypropylène.
- 30 30. Utilisation selon la revendication 28 caractérisée en ce que le polymère est choisi dans le groupe comprenant le polyamide 6, le polyamide 66, les polyamides branchés, les polyamides étoiles, le polyamide 12, le polyamide 11, les mélanges et copolymères de ces polyamides.